

## Lubricants for shaping of thermoplastic - materials

Patent Number : BE-745886

International patents classification B29C 001 04 C08G 063 20 C08L 027 06 C08L 011 00

## • Abstract :

BE-745886 A Lubricants contain mixed esters with OH and acid numbers 0-6 derived from (a) aliphatic, cycloaliphatic and/or aromatic dicarboxylic acids, pref. 2-22C, (b) aliphatic polyols, pref. with 2-6 OH, (c) aliphatic monocarboxylic 12-30C acids. Ratio (a) (b) (c) is pref. (n-1) n (m-2(n-1)) where n = integer from 2-11, m = functionality of polyol. Pref. mixtures contain (a) adipic acid, (b) pentaerythritol, (c) stearic or oleic acid. Quantity of lubricant = 0.01-5% wt., pref. 0.05-2% wt. resin.

## • Publication data :

Patent Family BE-745886 A 0 DW1970-33 •  
NL 7000514 A 0 DW1970-34  
FR2032841 A 0 DW1971-05

DE1907768 A 0 DW1971-25

DE1907768 B 0 DW1971-48  
GB1292548 A 0 DW1972-41  
CH-539672 A 0 DW1973-44  
NL-162682 B 19800115 DW1980-06

Priority n° 1969DE-1907768 19690215

Covered countries 0

Publications count 8

## • Patentee &amp; Inventor(s) :

Patent assignee (NEYN) NEYNABER CHEM GMBH

## • Accession codes :

Accession N° 1970-59284R [33]

## • Derwent codes :

Manual code CPI A05-E01 A08-M03  
A12-W02 F10-G02  
Derwent Classes A35 A66 E19

## • Update codes :

Basic update code 1970-33  
Equiv. update code 1970-34, 1971-05,  
1971-25, 1971-48, 1972-41, 1973-44, 1980-  
06

51

Int. Cl.: B 29 c, 1/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.: 39 a2, 1/04

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1907 768

Aktenzeichen: P 19 07 768.0

Anmeldetag: 15. Februar 1969

Offenlegungstag: 16. Juni 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Gleitmittel für die formgebende Verarbeitung  
thermoplastischer Massen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Neynaber Chemie GmbH, 2854 Loxstedt

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Antrag auf Nichtnennung

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1907 768

1907768

## Neue Patentanmeldung

D 3842Gleitmittel für die formgebende Verarbeitung thermoplastischer Massen

Gegenstand der Erfindung sind Gleitmittel für die formgebende Verarbeitung thermoplastischer Massen mit einem Gehalt an Mischestern aus aliphatischen Polyolen, Dicarbonsäuren und langkettigen aliphatischen Monocarbonsäuren.

Die formgebende Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe wird nach bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Spritzgiessen, Extrudieren bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Eine der bei diesen Verarbeitungsformen auftretenden Schwierigkeiten ist das Kleben der plastischen Massen an den Maschinenteilen. Dieser Schwierigkeit sucht man durch den Zusatz von Gleitmitteln zu den thermoplastischen Kunststoffen zu begegnen. Es ist bereits eine grosse Zahl von Gleitmitteln vorgeschlagen worden, die das Kleben der thermoplastischen Massen bei der formgebenden Verarbeitung verhindern sollen. Zu diesen Produkten zählen Paraffine unterschiedlichen Molekulargewichtes und Verzweigungsgrades, höhermolekulare aliphatische Monocarbonsäuren natürlicher und synthetischer Herkunft, sowie von diesen abgeleitete Amide, Metallseifen und einfache Ester. Als Ester natürlicher Herkunft seien Carnaubawachs und Bienenwachs genannt. Die als Gleitmittel vorgeschlagenen synthetischen Ester werden durch Veresterung

109825/1676

aliphatischer Monocarbonsäuren einer Kettenlänge von mindestens 12 Kohlenstoffatomen mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen gewonnen. Zu diesen Produkten zählen beispielsweise Äthylpalmitat, Butylstearat, Octylstearat, Äthylenglykolmonostearat, Äthylenglykoldistearat, Butylenglykoldi-montanat, Glycerinmonooleat. Desgleichen wurden bereits Ester aus Polycarbonsäuren mit langkettigen aliphatischen einwertigen Alkoholen als Gleitmittel vorgeschlagen, z.B. Di-octyl-sebecat für die formgebende Verarbeitung thermoplastischer Massen auf der Basis von Polyamiden.

Diese bisher vorgeschlagenen Gleitmittel und insbesondere auch die sich von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren ableitenden Produkte lassen in verarbeitungstechnischer Hinsicht noch zu wünschen übrig. Sie vermitteln den zu verarbeitenden plastischen Massen zwar ein verbessertes Fließvermögen, verhindern jedoch nicht in ausreichendem Masse das Kleben an den heißen Metallteilen der Verarbeitungsmaschinen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesen Übelstand durch den Einsatz neuer Gleitmittel bzw. Gleitmittelkompositionen zu beseitigen, um insbesondere bei der Verarbeitung chlorhaltiger Polymerisate, wie z.B. Polyvinylchlorid, die besonders anfällig sind, eine befriedigende Klebfreiheit bei der formgebenden Verarbeitung zu erreichen. So wurden Kombinationen von Paraffinen mit Silikonen als Gleitmittel vorgeschlagen. Diese führen zwar zu einer ausreichenden Klebfreiheit bei der Formgebung, bilden aber auf der Oberfläche des geformten Halbzeugs oder Fertigproduktes einen geschlossenen Film, der eine nachträgliche Bearbeitung, wie z.B. Schweißen, Kleben, Bedrucken, Lackieren usw. stark erschwert bzw. ganz unmöglich macht. Dieser Ausschwitzeffekt tritt

bereits bei sehr geringen Zusatzmengen an Gleitmittel,  
z.B. 0,1 %, auf.

Es wurde gefunden, dass sich alle vorstehend geschilderten Nachteile vermeiden lassen, wenn man für die formgebende Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe Gleitmittel mit einem Gehalt an Mischestern mit Hydroxyl- bzw. Säurezahlen von 0-6 aus

- a) aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren,
  - b) aliphatischen Polyolen und
  - c) aliphatischen Monocarbonsäuren
- mit 12-30 Kohlenstoffatomen im Molekül verwendet.

Mit diesen erfindungsgemässen Gleitmitteln gelingt es, allen thermoplastischen Kunststoffen, auch für den Fall einer formgebenden Verarbeitung mit überdurchschnittlich langer Verweilzeit, ausreichende Klebfreiheit zu verleihen, ohne dass die Bildung eines störenden Ausschwitzfilmes auftritt.

Ganz besondere Eignung besitzen Gleitmittel mit einem Gehalt an Mischestern mit Hydroxyl- bzw. Säurezahlen von 0-6 aus

- a) aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 2-22 Kohlenstoffatomen im Molekül,
- b) aliphatischen Polyolen mit 2-6 Hydroxylgruppen im Molekül und
- c) aliphatischen Monocarbonsäuren mit 12-30 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Diese erfindungsgemäss aufgebauten Mischester bewirken bereits bei sehr geringen Zusatzmengen, z.B. 0,1 %, eine sehr gute Klebfreiheit. Ihre Wirksamkeit als Gleitmittel nimmt mit steigender Zusatzmenge zu, ohne dass es selbst bei relativ

hohen Zugaben zu Ausschwitzerscheinungen und damit einer Beeinträchtigung der späteren Weiterverarbeitung der geformten Halbzeuge oder Fertigteile kommt.

Das Molverhältnis von Dicarbonsäure zu Polyol zu Monocarbonsäure in den erfindungsgemässen Mischestern kann die unterschiedlichsten Werte annehmen, wobei es sich für die Erlangung von Produkten mit den gewünschten Eigenschaften als zweckmässig erwiesen hat, ein Verhältnis von Dicarbonsäure : Polyol : Monocarbonsäure wie  $(n-1) : n : nm - 2(n-1)$  einzuhalten. In dieser Formulierung bedeutet  $n$  eine ganze Zahl von 2-11 und  $m$  stellt die Funktionalität des verwendeten Polyols dar, kann also Werte von 2-6 annehmen. Eine geringe Abweichung von diesen Verhältniszahlen ist in dem Masse möglich, als noch Mischester erhalten werden, deren Hydroxyl- bzw. Säurezahl den Wert von 6 nicht übersteigt. Durch den Wert von  $n$  wird auch der Charakter der Mischester, ob niedermolekular oder hochmolekular, weitgehend festgelegt, und zwar werden bei höheren Werten von  $n$  hochmolekulare Produkte erhalten.

Als besonders geeignet haben sich Mischester auf der Basis von Adipinsäure, Pentaerythrit und Stearinsäure bzw. Ölsäure erwiesen, in denen das Verhältnis von Adipinsäure : Pentaerythrit : Stearin-/Ölsäure  $(n-1) : n : 4n - 2(n-1)$  beträgt, wobei  $n$  im Falle der Stearinsäure Werte von 2-8 und im Falle der Ölsäure Werte von 2-7 darstellt. Derartige bevorzugte Produkte haben im Falle der Stearinsäure beispielsweise ein Verhältnis der Mischesterkomponenten Adipinsäure : Pentaerythrit : Stearinsäure wie 1:2:6 oder 2:3:8 oder 4:5:12 oder 6:7:16 oder 7:8:18 und im Falle der Ölsäure beispielsweise Adipinsäure : Pentaerythrit : Ölsäure wie 1:2:6 oder 3:4:10 oder 5:6:14.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Gleitmittel erfolgt nach an sich bekannten Veresterungsverfahren, indem man z.B. langkettige aliphatische Monocarbonsäuren mit zwei- oder mehrwertigen Polyolen so verestert, dass der erhaltene Teilester noch eine oder mehrere freie Hydroxylgruppen enthält und dass man dann diese Hydroxylgruppen mit den entsprechenden Dicarbonsäuren umsetzt. Man kann aber auch zunächst einen Teil der Hydroxylgruppen eines Polyols mit einer Dicarbonsäure verestern und danach die restlichen freien Hydroxylgruppen des erhaltenen Teilesters mit längerkettigen aliphatischen Monocarbonsäuren umsetzen. Hierbei können die Ausgangsstoffe in unterschiedlichen gegenseitigen Mengenverhältnissen für die Herstellung der Mischester eingesetzt werden, jedoch unter der Bedingung, dass die Gesamtzahlen der Carboxylfunktionen und der Hydroxylfunktionen in den Ausgangsstoffen gleich sind. Die erfindungsgemäss erhaltenen Mischester enthalten dann praktisch keine freien Carboxyl- bzw. Hydroxylgruppen und besitzen Hydroxyl- bzw. Säurezahlen von 0-6.

Im einfachsten Fall verestert man z.B. 1 Mol einer Dicarbonsäure, 2 Mol eines n-funktionellen Polyols und  $2n-2$  Mol einer Monocarbonsäure nach an sich bekannten Verfahren, vorzugsweise in zwei Veresterungsstufen. Dabei sind zwei Varianten möglich. In der ersten Variante wird in erster Stufe 1 Mol einer Dicarbonsäure mit 2 Mol des Polyols so weit verestert, bis die Säurezahl praktisch null beträgt. Anschliessend wird in zweiter Stufe mit der stöchiometrisch erforderlichen Menge Monocarbonsäure soweit verestert, dass praktisch keine freien Hydroxyl- und Carboxylgruppen mehr vorhanden sind, d.h. OH-Zahl und Säurezahl Werte zwischen 0-6 annehmen.

Bei der zweiten Variante werden in erster Stufe 2 Mol eines n-funktionellen Polyols mit  $2n-2$  Mol einer langkettigen Monocarbonsäure so weit verestert, bis die Säurezahl praktisch null beträgt. Hiernach wird in zweiter Stufe mit 1 Mol einer Dicarbonsäure erschöpfend verestert, so dass der erhaltene Mischester praktisch keine freien Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen aufweist, d.h., dass seine OH-Zahl und Säurezahl Werte von 0-6 annimmt. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit, die Mischesterbildung aus den Ausgangskomponenten in einem einstufigen Verfahren durchzuführen.

Zu den erfindungsgemäss als Gleitmittel verwendbaren Mischestern zählen neben den vorstehend in ihrer Herstellung beschriebenen niedermolekularen Produkten auch solche hochmolekularen Aufbaus. Diese lassen sich dadurch herstellen, dass man als molares Verhältnis des Polyols zur Dicarbonsäure ein kleineres als 2:1, jedoch nicht kleiner als 1:1 wählt, z.B. 5:4 oder 7:6. Der bei der Polyesterbildung dieser Komponenten verbleibende Überschuss an Hydroxylfunktionen wird durch eine äquivalente Menge gesättigter oder ungesättigter langkettiger aliphatischer Monocarbonsäure bzw. eines Gemisches langkettiger Monocarbonsäuren verestert, so dass wiederum Mischester entstehen, die praktisch keine freien Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen enthalten. Die Esterbildung aus den Ausgangsstoffen kann auch in diesem Falle entweder in einem Zweistufenverfahren oder einstufig durchgeführt werden. Diese hochmolekularen Polymischester besitzen bei den für die formgebende Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe üblichen Verarbeitungstemperaturen einen aussergewöhnlich niedrigen Dampfdruck. Aus diesem Grunde sind die erfindungsgemässen Gleitmittel auf Basis hochmolekularer Mischester für die Verwendung bei der formgebenden Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe besonders wertvoll.



Als Ausgangsstoffe für die Herstellung der erfindungsgemäss als Gleitmittel zu verwendenden Mischester sowohl nieder- als auch hochmolekularen Aufbaus kommen nachstehend aufgeführte Verbindungen in Frage.

Als aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren sind z.B. folgende Verbindungen geeignet: Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebazin-, Nonandicarbon-, Undecandicarbon-, Eikosandicarbon-, Malein-, Fumar-, Citracon-, Mesacon-, Itacon-, Cyclopropan-, Cyclobutan-, Cyclopentandicarbonsäure, Campher-säure, Hexahydrophthalsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalsäure, Diphenyl-o,o'-dicarbonsäure.

Als Polyolkomponente für die Herstellung der Mischester seien z.B. folgende Verbindungen genannt: Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Xylit, Mannit, Sorbit.

Als Beispiele für langkettige aliphatische Monocarbonsäuren, die für die Herstellung der erfindungsgemässen Mischester geeignet sind, sind zu nennen: Laurin-, Tridecyl-, Myristin-, Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Arachinsäure, Eikosancarbonsäure, Behen-, Lignocerin-, Cerotinsäure, Montansäuren, Öl-, Elaidin-, Eruca-, Linol-, Linolensäure, ferner Gemische solcher Säuren, wie sie aus den natürlichen Fetten und Ölen gewonnen werden können.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemässen Gleitmittel ist ferner darin zu sehen, dass sich der für die jeweilige

bestimmte Verarbeitungsform und die zu verarbeitende Kunststoffmasse günstigste Aggregatzustand über die zu ihrer Herstellung verwendeten Ausgangsstoffe regulieren lässt. Die erfindungsgemässen Gleitmittel bewegen sich in ihrem Aggregatzustand von öligen Flüssigkeiten bis zu harten Wachsen. Aus diesen Unterschieden in ihrer Konsistenz bei Raumtemperatur resultieren jedoch keine Unterschiede in ihrer Wirkung als Gleitmittel. Die Einstellung der physikalischen Beschaffenheit der Produkte bei Raumtemperatur erfolgt nicht durch die Höhe des Molekulargewichtes, wie dies bei Monocarbonsäureestern einfacher Struktur der Fall ist. Ferner ist auch die Auswahl der Dicarbonsäure und des Polyols ohne wesentlichen Einfluss auf die physikalische Beschaffenheit der erfindungsgemässen Mischester bei Raumtemperatur. Von wesentlicher Bedeutung für die Höhe des Schmelzpunktes ist dagegen, ob die eingesetzten langkettigen Monocarbonsäuren überwiegend gesättigter oder ungesättigter Natur sind. Mischester, die als Monocarbonsäurekomponente ausschliesslich gesättigte aliphatische Monocarbonsäuren mit 12-30 Kohlenstoffatomen enthalten, sind feste Hartwachse mit Schmelzpunkten von über 50°C. Benutzt man dagegen für die Herstellung der erfindungsgemässen Mischester als Monocarbonsäurekomponente ungesättigte aliphatische Monocarbonsäuren mit 12-30 Kohlenstoffatomen oder Monocarbonsäuregemische mit im wesentlichen ungesättigten Anteilen, so erhält man Produkte, die bei Raumtemperatur ölige Flüssigkeiten darstellen und Stockpunkte unter 0°C aufweisen. So besitzt z.B. ein Mischester aus Adipinsäure, Pentaerithrit und Ölsäure einen Stockpunkt von -33°C, während ein gleichartig aufgebauter Mischester, dessen Monocarbonsäurekomponente nicht Ölsäure, sondern ein teilweise ungesättigtes Fettsäuregemisch der Kettenlänge C<sub>16</sub> - C<sub>18</sub> mit einer Jodzahl von 50 ist, ein Stockpunkt von -15°C aufweist.

Im praktischen Einsatz haben sich unter den erfindungsgemässen Gleitmitteln die Mischester aus Adipinsäure, Pentaerythrit und langkettigen Monocarbonsäuren mit 12-30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Stearin- und Ölsäure, am besten bewährt. Besondere Bedeutung kommt dabei den hochmolekularen Mischestern auf Basis der vorgenannten drei Ausgangsstoffe zu.

Die erfindungsgemässen Gleitmittel können allen der formgebenden Verarbeitung zugänglichen thermoplastischen Kunststoffen zugesetzt werden, seien es nun Polymerisate, Polykondensate oder Polyadditionsprodukte. Besonders geeignet sind die erfindungsgemässen Gleitmittel für die formgebende Verarbeitung chlorhaltiger Polymerisate, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, sowie von diesen abgeleiteten Mischpolymerisaten. Sie lassen sich jedoch auch mit Vorteil bei der formgebenden Verarbeitung anderer Kunststoffe, wie z.B. Polystyrol, Polyacryl- und Polymethacrylsäureestern, Polyamiden und Polyurethanen einsetzen.

Die praktische Verwendung der erfindungsgemässen Gleitmittel erfolgt in der Weise, dass sie den zu verarbeitenden thermoplastischen Massen vor der Formgebung zugesetzt werden. Die zugesetzte Menge richtet sich nach dem zu verarbeitenden Kunststoff und der angewandten Verarbeitungsart und bewegt sich in den Grenzen von 0,01 - 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,05 - 2 Gewichtsprozent. Nach homogener Verteilung des Gleitmittels in dem Kunststoff kann nach bekannten Verfahren die Verformung erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Die in den nachstehenden Beispielen eingesetzten erfindungsgemässen Mischester wurden wie folgt hergestellt:

Produkt A: Mischester aus Maleinsäure-Pentaerythrit-Behensäure.

In einem Dreihalsrundkolben mit Rührer, Thermometer und absteigendem Liebig-Kühler wurden 54 g Pentaerythrit (0,4 Mol), 403 g Behensäure (1,2 Mol) und 0,75 g Zinnstaub auf 200-210°C erhitzt. Diese Temperatur wurde drei Stunden beibehalten. Die Abführung des Reaktionswassers wurde durch Anlegen von Vakuum beschleunigt. Nach dieser Zeit hatte sich der Triester des Pentaerythrit gebildet und die SZ war auf unter 1 gefallen. Zur weiteren Umsetzung wurden in die auf ca. 150°C abgekühlte Schmelze 20 g Maleinsäureanhydrid (0,2 Mol) und 0,25 g Zinnstaub eingetragen und nochmals 3-4 Stunden auf 180-200°C unter Vakuum erhitzt. Die Endsäurezahl des Rohesters betrug 2-3 bei einer Ausbeute von 434 g. Abschliessend erfolgte Bleichung der Schmelze bei ca. 100°C mit 1% Bleicherde und 1% Aktivkohle. Nach dem Erkalten wurde ein hell-karamell-farbenes, leicht mahlbares Hartwachs mit dem Tropfpunkt 73°C erhalten.

Produkt B: Mischester aus Adipinsäure-Pentaerythrit-Ölsäure.

In einem Dreihalsrundkolben mit Rührer, Thermometer und absteigendem Liebig-Kühler wurden 73 g Pentaerythrit (0,5 Mol), 338 g techn. Ölsäure (1,2 Mol), 63 g Adipinsäure (0,4 Mol) und 1 g Zinnstaub auf 200-210°C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde leichtes Vakuum angelegt, das mit fortschreitender Reaktion auf ca. 20 Torr verstärkt wurde. Die Veresterung war nach 5 Stunden beendet, die SZ auf unter 2 gefallen. Abschliessend erfolgte Bleichung mit 1% Bleicherde und 1% Aktivkohle bei 100-110°C und Filtration. Es wurde ein gelbes bis weinrotes Öl mit einer Viskosität von

etwa mehr als 1000 cP bei 20°C erhalten. Der Stockpunkt lag bei -32°C, der Flammpunkt bei 320°C.

Produkt C: Mischester aus Adipinsäure-Pentaerythrit-Stearinsäure.

Ein Dreihalsrundkolben mit Rührer, Thermometer und absteigendem Liebig-Kühler wurde mit 68 g Pentaerythrit (0,5 Mol), 405 g techn. Stearinsäure (1,5 Mol) und 1,2 g Zinnstaub beschickt, die Mischung auf 200-210°C erhitzt und leichtes Vakuum angelegt. Dieses wurde im Verlauf von vier Stunden auf ca. 20 Torr verstärkt. Nach dieser Zeit war die SZ auf unter 0,5 gefallen. Unter Rühren wurde auf ca. 150°C abgekühlt. Der Kühler wurde durch einen Wasserabscheider ersetzt. Nach Zugabe von 100 g Xylol, 36 g Adipinsäure (0,25 Mol) und nochmals 0,6 g Zinnstaub zu der Triester-Lösung wurde unter azeotropen Bedingungen zu Ende verestert. Innerhalb von vier Stunden hatte sich die berechnete Menge an Reaktionswasser gebildet. Die SZ lag zwischen 2 und 3. Das Xylol wurde unter Vakuum abdestilliert und das Produkt getrocknet und gebleicht. Es wurde ein gelblich-weisses Hartwachs vom Tropfpunkt 60°C erhalten.

Beispiel 1

Eine Masse aus 300 g eines Polyvinylchlorid-Suspensions-Polymerisates vom K-Wert 60 (Vinnol H 60 D<sup>(R)</sup>) und 4,5 g eines Thio-Zinn-Stabilisators (Advastab 17 M<sup>(R)</sup>) wurde zur Mischung, Homogenisierung und Herstellung einer Platte auf einem Walzwerk, dessen Walzen eine Ballenbreite von 400 mm und einen Ballendurchmesser von 220 mm hatten, mit einer Drehzahl von 12,5 Upm umliefen und eine Oberflächentemperatur von 180°C aufwiesen, bearbeitet. Die Spaltbreite zwischen den Walzen wurde so eingestellt, dass die Dicke des umlaufenden Felles gleichmässig 0,6 mm betrug. Nach 15 Minuten Laufzeit wurde festgestellt, dass die Masse fest auf der Oberfläche einer Walze klebte und sich nicht ablösen liess. Nun wurden der Masse vor der Aufgabe auf das Walzwerk Gleitmittel in den nachstehender Tabelle angegebenen Mengen (Gewichtsprozent) zugegeben und die mit den Gleitmitteln versetzten Massen in gleicher Weise bearbeitet. Die dabei gefundene Zeit bis zum Kleben der Masse stellt ein Mass für die Wirksamkeit der Gleitmittel dar. Zum Vergleich mit den erfindungsgemässen Gleitmitteln wurde Cetylstearat als Vertreter bekannter Gleitmittel in den Versuch einbezogen. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Gleitmittel	Gleitmittelmenge und Klebfreiheit		
	0,1 %	0,2 %	0,3 %
Cetylstearat	15'	15'	15'
Produkt A	15'	85'	115'
Produkt B	45'	95'	105'

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass Cetylstearat als Vertreter der üblichen Gleitmittel in den verwendeten Konzentrationen

keinerlei Wirksamkeit zeigt, während mit den erfindungsgemässen Gleitmitteln eine erhebliche Verbesserung der Klebfreiheit erzielt wird. Der erfindungsgemässe hochmolekulare Mischester Produkt B entwickelt bereits bei 0,1% Zusatz eine deutliche Verbesserung der Klebfreiheit. Bei steigenden Zusatzmengen wird die Wirkung von Produkt A und Produkt B etwa gleich, in jedem Fall aber unvergleichlich besser als die des Vergleichsproduktes.

### Beispiel 2

Eine Masse aus 300 g eines Polyvinylchlorid-Suspensions-Polymerisates vom K-Wert 60 (Vinnol H 60 D <sup>(R)</sup>) und 4,5 g eines Thio-Zinn-Stabilisators (Advastab 17 M <sup>(R)</sup>)

wurde auf einem Walzwerk der Abmessungen 400 x 220 mm bei einer Oberflächentemperatur von 180°C und einer Drehzahl von 12,5 Upm bearbeitet. Nach 8 Minuten Laufzeit klebte die Masse auf einer Walze fest und liess sich nicht mehr abziehen. Wurden der Masse vor der Walzenbearbeitung 1,5 g des Produktes C zugesetzt, so liess sich die Masse bis zu einer Zeit von 100 Minuten bearbeiten, ohne festzukleben. Innerhalb dieser Verarbeitungszeit, nach 30 und 60 Minuten, wurde eine homogene, glatte Platte von 0,3 mm Dicke abgezogen. Die Platte war bei Raumtemperatur sehr schlagzäh und zeigte im Übrigen die für weichmacherfreies Polyvinylchlorid übliche mechanische, elektrische und chemische Verhaltensweise.

### Beispiel 3

In einem schnellaufenden Mischer wurden jeweils 100 Gewichtsteile eines Polyvinylchlorid-Massepolymeren vom K-Wert 57 (Hostalit M 3057 <sup>(R)</sup>) mit 4 Gewichtsteilen eines Thio-Zinn-Stabilisators (Advastab 17 M <sup>(R)</sup>) und unter-

(R) geschütztes Warenzeichen

-14-

schiedlichen, nachstehend angegebenen Mengen eines Gleitmittels vermischt. Die so vorbereiteten pulverförmigen Mischungen wurden in einem Extruder von 30 mm Zylinderdurchmesser und 750 mm Zylinderlänge aufgeschmolzen. Der Extruder war mit einer 100 mm breiten Schlitzdüse ausgerüstet, in der eine Verformung zu einer Platte von ca. 0,5 mm Dicke erfolgte. Zylinder und Düse wurden durch eine elektrische Widerstandsheizung auf konstanter Temperatur gehalten. Die Drehzahl wurde mit 30 Upm ebenfalls konstant gehalten.

In einem ersten Versuch enthielt die zu verarbeitende Masse 2,3 Gewichtsteile des Stearinsäureesters einer  $C_{12}-C_{20}$ -Alkoholfraktion als Gleitmittel. Das für das Aufschmelzen und Fördern des Materials notwendige Drehmoment betrug 22,5 mkp, der axiale Schneckenrückdruck wurde mit 1,780 kp gemessen. Die mit einer Materialtemperatur von  $172^{\circ}\text{C}$  austretende Platte zeigte auf der Oberfläche Fliesslinien und war zwar transparent, jedoch deutlich gelbstichig.

In einem zweiten Versuch enthielt die zu verarbeitende Masse nur 1,5 Gewichtsteile des Stearinsäureesters einer  $C_{12}-C_{20}$ -Alkoholfraktion und zusätzlich noch 0,05 Gewichtsteile des Produktes C als Gleitmittel. Unter gleichen Versuchsbedingungen war für das Aufschmelzen und Fördern des Materials nur ein Drehmoment von 8 mkp erforderlich und der Schneckenrückdruck stellte sich auf 1500 kp ein. Die mit einer Materialtemperatur von  $172^{\circ}\text{C}$  austretende Platte besass eine völlig glatte Oberfläche, die auch bei längerem Lagern ihre Brillanz nicht verlor. Die Platte war genau so transparent wie die im ersten Versuch erhaltene, jedoch vollständig farblos.

Der Vorteil, der sich bei der formgebenden Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe durch den Zusatz der erfindungsgemässen



Gleitmittel erzielen lässt, besteht einmal darin, dass die plastischen Massen auch nach langen Verarbeitungszeiten keine Klebneigung auf den Maschinenteilen zeigen. Es werden ferner Formteile erhalten, deren Oberflächen sich durch aussergewöhnliche Glätte, Geschlossenheit und Farbkларheit, d.h. Vergilbungsfreiheit auszeichnen. Die erhaltenen Formteile lassen sich ohne Schwierigkeiten nach beliebigen bekannten Verfahren wie Verkleben, Schweissen, Prägen, Bedrucken und Lackieren weiterverarbeiten.

Patentansprüche

1. Gleitmittel für die formgebende Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mischestern mit Hydroxyl- bzw. Säurezahlen von 0-6 aus  
a) aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren, b) aliphatischen Polyolen und  
c) aliphatischen Monocarbonsäuren mit 12-30 Kohlenstoffatomen im Molekül.
2. Gleitmittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mischestern, deren Polyolkomponente 2-6 Hydroxylgruppen im Molekül enthält.
3. Gleitmittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mischestern, deren Dicarbonsäurekomponente 2-22 Kohlenstoffatome im Molekül enthält.
4. Gleitmittel nach Anspruch 1-3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mischestern, in denen das Molverhältnis von Dicarbonsäure : Polyol : Monocarbonsäure etwa  $(n-1) : n : nm - 2(n-1)$  ist, wobei  $n$  eine ganze Zahl von 2-11 und  $m$  die Funktionalität des Polyols darstellt und eine Abweichung der Verhältniszahlen in dem Masse möglich ist, als die Hydroxyl- bzw. Säurezahl den Wert von 6 nicht übersteigt.
5. Gleitmittel nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mischestern aus Adipinsäure, Pentaerythrit und einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 12-30 Kohlenstoffatomen im Molekül.
6. Gleitmittel nach Anspruch 1-5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mischestern aus Adipinsäure, Pentaerythrit und Stearinsäure.

7. Gleitmittel nach Anspruch 1-5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mischestern aus Adipinsäure, Pentaerythrit und Ölsäure.
8. Gleitmittel nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mischestern, in denen das Molverhältnis von Adipinsäure : Pentaerythrit : Stearinsäure vorzugsweise  $n-1 : n : 4n - 2(n-1)$  ist, wobei  $n$  eine ganze Zahl von 2-8 darstellt.
9. Gleitmittel nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mischestern, in denen das Molverhältnis von Adipinsäure : Pentaerythrit : Ölsäure vorzugsweise  $n-1 : n : 4n - 2(n-1)$  ist, wobei  $n$  eine ganze Zahl von 2-7 darstellt.
10. Verwendung der Gleitmittel nach Anspruch 1-9 in den zu verarbeitenden thermoplastischen Kunststoffen in einer Menge von 0,01 - 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,05 - 2 Gewichtsprozent.

*D. Haas*  
(Dr. Haas)